

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-213653

⑤ Int. Cl.³
C 03 C 17/30
C 07 F 7/02

識別記号

庁内整理番号
8017-4G
7329-4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 低反射率ガラス

横浜市緑区大熊町39大倉山陽光
ハイツ418号

⑮ 特 願 昭57-92208

⑯ 出 願 人 旭硝子株式会社

⑰ 出 願 昭57(1982)6月1日

東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

⑱ 発 明 者 小田吉男

⑲ 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

横浜市保土ヶ谷区上菅田町435

⑳ 発 明 者 松尾仁

明 細 書

1. 発明の名称

低反射率ガラス

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 $\{(R_f Q)_a N^{\oplus} X_b Y_{4-a-b}\}_c \cdot Z_{2-c} \cdot \{S_1 F_d Y_e\}^2 \ominus$

(但し、上記一般式において、 R_f は炭素数 1 ~ 20 個のポリフルオロアルキル基でエーテル結合を 1 個以上含んでいてもよい、 Q は二価の有機基、 X 、 Y 及び Z は水素原子又は一価の有機基であり、 a は 1 ~ 3 の整数、 b は 0 又は 1 ~ 3 の整数、 c は 1 又は 2 の整数、 d は 4 ~ 6 の整数、 e は 0 又は 1 ~ 2 の整数を示す。)

で表わされる R_f 基含有アミンのフッ化ケイ酸塩化合物からなる 1 μ 以下の薄膜をガラス表面に形成したことを特徴とする低反射率ガラス。

(2) R_f が炭素数 1 ~ 20 個のポリフルオロアルキル基である特許請求の範囲第 1 項記載の低

反射率ガラス。

(3) R_f が CF_3 、 CF_2 、 $CF_2O-(CF_2CF_2O)_m$ 、 CF_3 、 CF_2 、 $CF_2O-(CF_2CF_2O)_m$ 、 CF_3 、 CF_2 、 $CF_2O-(CF_2CF_2O)_m$ (但し、 m は 1 以上の整数) である特許請求の範囲第 1 項記載の低反射率ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明はガラス表面の反射性を低下させた低反射率ガラスに関し、更に詳しく言へば、ポリフルオロアルキル基含有アミンのフッ化ケイ酸塩化合物からなる薄膜をガラス表面に形成した低反射率ガラスに関するものである。

建築物の窓ガラス、車両の窓ガラス、ガラスドア、ショーウィンドー、ショーケース、光学レンズ、光学機器類のガラス、メガネレンズなどは太陽光、照明光の反射によるギラツキや眩しさ、あるいは周囲の景観が映り、透視性や透明性に支障をもたらしている。

一方、近年、省エネルギー政策から太陽光の利用が進められ、集熱効率を向上させた太陽熱集熱器が開発されていて、効率を増大するには

集熱部に用いるガラスなどの透光材料の反射損失を除去又は低減化させ、大量のエネルギーを通過させることが必要となつてゐる。

従来から、ガラス表面の反射防止法は光学部品を中心に開発が進められていて、ガラス表面に金属酸化物、金属フッ化物、金属鹽化物などの薄膜を設ける真空蒸着法あるいはスパッタリング法が光学レンズ、メガネレンズ、フィルターなどに実用化されている。又、ガラス表面に高分子物質からなる低反射処理剤を塗布、吹付け、あるいは浸漬することにより処理剤の塗膜を形成する処理剤及び処理方法が提案されている。

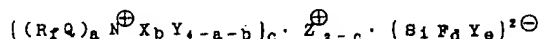
しかしながら、上記方法において、真空蒸着法あるいはスパッタリング法は装置の機構上及びコスト面から適応物品は小型精密光学部品に限定され、又連続的製造には適していない。低反射処理剤の塗膜を吹付け法、浸漬法などにより形成する方法では、形成された低反射塗膜が、ガラスの洗浄作業によつて剥離するなど、処理

剤の耐久性あるいは耐候性に欠点がある。

本発明者は、上記の如き問題点の認識に基づいて、ガラスの透視性、透明性を損うことなく、吹付け法、浸漬法など既知の方法によつてガラス表面に低反射処理剤の薄膜を形成し、その性能が長期にわたり持続され得る低反射率ガラスを提供すべく種々研究、検討を重ねた結果、ポリフルオロアルキル基含有化合物（以下、 R_f 基含有化合物と略す）はフッ素原子の分極率が小さく、従つて屈折率も低く、例えば C_8F_{18} の屈折率（25℃、以下同じ）は 1.271、 $(C_4F_9)_3N$ は 1.290、 $(CF_2=CF_2/CF_2OCF=CF_2)$ の重合体は 1.330 であり、ガラス表面に薄膜を形成することにより低反射率ガラスが得られること、又 R_f 基含有化合物をガラス表面へ強固に接着して低反射性を長期間にわたり持続するためには、ガラス表面の $SiOH$ 基と反応する $-Si-O-R$ 、 $-Si-Hal$ (Hal はハロゲン) の存在が好ましく、ガラス表面に化学的に接着することが可能となることから、 R_f 基含有化合物

のフッ化ケイ酸塩が優れていること、更に R_f 基含有化合物をアミン塩とすることにより、薄膜の硬度を著るしく向上させるという事を見出したものである。

かくして、本発明は上記知見に基づいて完成されたものであり、一般式



で表わされる R_f 基含有アミンのフッ化ケイ酸塩化合物からなる 1 μ 以下の薄膜をガラス表面に形成したことを特徴とする低反射率ガラスを提供するものである。

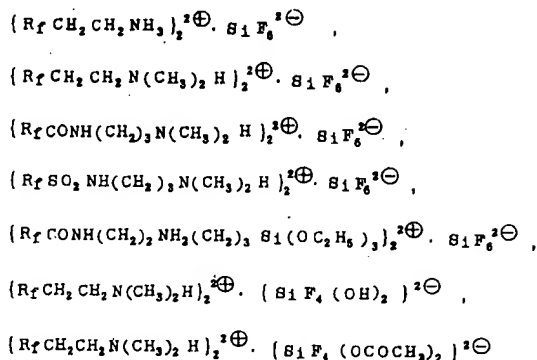
上記一般式において、 R_f は炭素数 1 ~ 20 個のポリフルオロアルキル基であつて、パーフルオロアルキル基あるいはエーテル結合を 1 個以上含む CF_3 , CF_2 , $CF_2-(\overset{CF_3}{\underset{|}{CF}}CF_2O)_m \overset{CF_3}{\underset{|}{CF}}-$ であるのが望ましく、特に炭素数 4 ~ 12 個のパーフルオロアルキル基、 m は 2 ~ 10 の整数であるのが好適である。 Q は二価の有機基、 X , Y 及び Z は水素原子又は一価の有機基であり、 a は 1 ~ 3

の整数、 b は 0 又は 1 ~ 3 の整数、 c は 1 又は 2 の整数、 d は 4 ~ 6 の整数、 e は 0 又は 1 ~ 2 の整数である。

而して、上記の R_f 基含有アミンは種々の方法あるいは経路で入手され得るが、特公昭 45-35523 号公報、特開昭 52-118406 号公報、あるいは米国特許第 2,803,656 号などに記載されている方法により合成することができる。例えば $R_fCH_2CH_2I$ と $NH(CH_3)_2$ をピリジン溶媒中で反応させることにより $R_fCH_2CH_2N(CH_3)_2$ が合成され、又 R_fCOOCH_3 を $NH_2(CH_2)_3N(CH_3)_2$ とアルコール溶媒中で反応することにより $R_fCONH(CH_2)_3N(CH_3)_2$ が合成される。

かかる R_f 基含有アミンをフッ化ケイ酸と反応させることにより R_f 基含有アミンのフッ化ケイ酸塩化合物が得られるが、反応は、例えば R_f 基含有アミンをアセトン中で攪拌しながら、フッ化ケイ酸水溶液を 0 ~ 100℃ の温度にて滴下することにより行なわれ、1 分 ~ 10 時間で完結する。

上記一般式の R_f 基含有アミンのフッ化ケイ酸塩化合物としては、例えば



が挙げられる。

かくして得られる R_f 基含有アミンのフッ化ケイ酸塩化合物は、ガラスの低反射処理剤として優れた効果を示すが、更に撥水撥油剤としての効果も優れている。該化合物は単独で用い得るが、エチルシリケート、クロロシラン、シランカップリング剤などを1種又は2種以上混合することも可能である。ガラス表面への使用形態は常法に従つて、溶剤溶液、溶媒分散液、乳

濁液、エアゾールなど任意の形態に調製され得るが、更に他の R_f 基含有化合物、ブレンダーなどを混合してもよく、又、帯電防止剤、架橋剤など適宜添加剤を添加することもできる。

R_f 基含有アミンのフッ化ケイ酸塩化合物からなる低反射処理剤は溶剤に対して0.1～20重量%の溶剤溶液として調製するのが好ましい。而して、かかる溶剤溶液型低反射処理剤のガラス表面への薄膜形成方法は、既知の吹付け法、浸漬法などが採用され得るが、低反射率ガラスとして望ましい薄膜の厚さは1μ以下、好ましくは0.1～0.5μである。形成される薄膜の厚さは処理条件によつて決定され、例えば浸漬法では処理剤濃度と引上速度の関係で決定される。ガラス表面に薄膜を形成せしめた後、100%相対湿度下、100℃以上の温度で20分間以上キュアリング処理を施すことにより、薄膜のガラス表面への接着を強固なものとし、好適な低反射率ガラスが得られる。

本発明の低反射率ガラスの可視光における反

射率は0.5～0.7%であり、通常のソーダ石灰ガラスの反射率4.2%に対し優れた効果が認められる。更に、形成された薄膜の硬度は鉛筆硬度3H～4Hであり、 R_f 基含有シラン化合物のみの塗膜の4Bに対し顕著な向上が認められる。

本発明の低反射率ガラスの用途は特に限定されることなく、種々の例が挙げられ、例えば、建築物の窓ガラス、車輛の窓ガラス、ガラスドア、ショーウィンドー、ショーケース、光学機器類のガラス、太陽光集光用ガラスなどに用いることができる。

本発明の低反射率ガラスの評価法は次の通りである。即ち、反射率は自記分光光度計正反射光測定付属装置（日立製作所製：323型）を使用して波長540nmの入射角5°における反射率を測定することにより行ない、薄膜の厚さは「タリステップ」（Rank Taylor Hobson社製）を使用して針圧を測定することにより行ない、更に薄膜の硬度は鉛筆引き試験機（JIS-K5401）

を使用して鉛筆硬度を測定することにより行なつた。

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2N(CH_3)_2$ （但し、 n は6, 8, 10, 12の混合物であり、平均値9.0）108.2g（0.2モル）、アセトン100gを攪拌機を装着した500ml三つ口フラスコに入れ、5℃にて攪拌しながら H_2SiF_6 60%水溶液48g（0.2モル）を滴下し、5時間攪拌し、反応させた。反応終了後、反応液18.68gをアセトンで希釈して100gとした溶剤溶液を調製した。

別に、洗剤及びアセトンで洗浄し、1%塩酸溶液に浸漬後、乾燥したガラス板（ソーダ石灰ガラス3×3cm）を用意して、300mlのビーカー中に200g入った上記調製済みの溶剤溶液中に浸漬し、引上速度10.0cm/分で引上げた

後、100%相対湿度中、160℃で1時間キュアリングした。処理後、ガラス表面に形成された薄膜の厚さを測定し、次に反射率及び薄膜の硬度を測定した。測定結果を第1表に示す。

実施例2～5

実施例1のR_f基含有化合物を他のR_f基含有化合物に変えた他は実施例1と同様の方法で溶剤溶液を調製し、実施例1と同様の方法でガラス板に処理した後、薄膜の厚さ、反射率及び、薄膜の硬度を測定した。測定結果を第1表に示す。

比較例1

実施例1のC_nF_{2n+1}CH₂CH₂N(CH₃)₂（但し、nは6, 8, 10, 12の混合物であり平均値9.0）10gをアセトンで希釈して100gとし、実施例1と同様の方法でガラス板に処理した後、薄膜の厚さ、反射率及び薄膜の硬度を測定した。測定結果を第1表に示す。

比較例2

実施例1で使用したと同様のガラス板を用意し、反射率を測定した。測定結果を第1表に示す。

第1表

	低反射処理剤組成	膜厚(μ)	反射率(%)	硬度(鉛筆)
実施例1	(C _n F _{2n+1} CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ H) ₂ ⁺ ・SiF ₆ ²⁻ (n: 9, 以下同)	0.1	0.6	4H
2	(C _n F _{2n+1} CH ₂ CH ₂ NH ₃) ₂ ⁺ ・SiF ₆ ²⁻	0.1	0.6	4H
3	(C _n F _{2n+1} CONH(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂ H) ₂ ⁺ ・SiF ₆ ²⁻	0.1	0.7	5H
4	(CF ₃ CF ₂ CF ₂ O-CF ₂ CF ₂ O-CF ₂ CF ₂ CONH(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂ H) ₂ ⁺ ・SiF ₆ ²⁻	0.1	0.5	3H
5	(C _n F _{2n+1} CONH(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃) ₂ ⁺ ・SiF ₆ ²⁻	0.1	0.6	4H
比較例1	C _n F _{2n+1} CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	0.1	0.9	<4B
比較例2	なし	—	4.2	—